

Научная статья

УДК 681.2

<https://doi.org/10.25686/2306-2819.2022.3.72>

Формирование методом магнетронного распыления многокомпонентных многослойных покрытий на основе AlN для применения в приборостроении

Д. Е. Шашин[✉], Н. И. Сушенцов, А. Д. ДьячковПоволжский государственный технологический университет,
Российская Федерация, 424000, Йошкар-Ола, пл. Ленина, 3ShashinDE@volgatech.net[✉]

Аннотация. В данной статье рассмотрена последовательность технологических операций при формировании многослойных многокомпонентных покрытий $Ti_{1-x}Al_xN$, $Zr_{1-x}Al_xN$, $Cr_{1-x}Al_xN$ методом реактивного магнетронного распыления для применения при упрочнении деталей информационно-измерительных приборов. Приведены основные технологические параметры процесса формирования покрытий. Для каждого образца многослойных покрытий получены значения микротвёрдости по Виккерсу, измеренные при различных значениях нагрузки на инденторе. Даны рекомендации по выбору последовательности чередования слоев $Ti_{1-x}Al_xN$, $Zr_{1-x}Al_xN$, $Cr_{1-x}Al_xN$ при формировании многослойных упрочняющих покрытий.

Ключевые слова: $Ti_{1-x}Al_xN$; $Zr_{1-x}Al_xN$; $Cr_{1-x}Al_xN$; многослойные покрытия; многокомпонентные покрытия; магнетронное распыление

Введение. Высокие твёрдость, износостойкость, а также химическая стабильность покрытий на основе нитридов металлов обеспечивают в последнее время их широкое использование в разных областях науки и техники, начиная от декоративных покрытий и заканчивая синтезом диффузионных слоёв в устройствах микроэлектроники и преломляющих и поглощающих плёнок в оптических информационно-измерительных приборах [1]. Однако покрытия TiN, ZrN, CrN легко входят в реакцию с кислородом и окисляются при температурах 450–650 °С, что существенно сокращает возможности их применения.

Перспективным методом увеличения стойкости покрытий на основе нитридов металлов к окислению является внесение в их структуру легирующих добавок, в частности алюминия. Например, структура TiAlN способна не окисляться до температуры 750–850 °С. Это связано с ростом на поверхности покрытий при повышенных

температурах плотного слоя Al_2O_3 , который берёт на себя роль диффузионного барьера, создавая препятствия для проникновения кислорода в глубину покрытия. Наряду с повышением стойкости к окислению, добавление алюминия в покрытия на основе нитридов металлов ведёт к улучшению их механических характеристик, таких как твёрдость и износостойкость.

С развитием электронной компонентной базы, а также импульсных мощных блоков питания на её основе, для формирования плёнок на основе металлов и их соединений получило развитие импульсное магнетронное распыление. Данная технология является перспективной, поскольку с её помощью можно оказывать существенное влияние на формирование кристаллической структуры и химического состава многокомпонентных покрытий. В процессе формирования плёнки возможен синтез ультрадисперсного структурного состояния (включая аморфное)

© Шашин Д. Е., Сушенцов Н. И., Дьячков А. Д., 2022.

Для цитирования: Шашин Д. Е., Сушенцов Н. И., Дьячков А. Д. Формирование методом магнетронного распыления многокомпонентных многослойных покрытий на основе AlN для применения в приборостроении // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Сер.: Радиотехнические и инфокоммуникационные системы. 2022. № 3 (55). С. 72–80. DOI: <https://doi.org/10.25686/2306-2819.2022.3.72>

и формирование новых химических соединений, что позволяет получать указанным методом функциональные покрытия с заданными физико-механическими свойствами. Высокая химическая и термическая стабильность свойств и стойкость к высокотемпературному окислению являются привлекательными характеристиками многокомпонентных покрытий на основе нитридов металлов. Особенности применения импульсного магнетронного распыления являются стабильность протекания тлеющего разряда при реактивных процессах, а также аморфноподобное состояние структуры сформированных указанным методом покрытий.

Особая кристаллическая структура каждого слоя в многокомпонентном покрытии позволяет увеличить его защитные свойства: равноосная мелкозернистая структура покрытия с малой шероховатостью существенно снижает трение; плотная кристаллическая структура с минимальным количеством аморфной фазы усиливает прочностные свойства покрытия; мелкозернистая структура кристаллитов способствует увеличению его термической и химической стабильности. Отличия механических свойств и высокая термическая и химическая стабильность $Ti_{1-x}Al_xN$ -, $Zr_{1-x}Al_xN$ -, $Cr_{1-x}Al_xN$ -покрытий, по сравнению с покрытиями TiN , ZrN , CrN , базируются на наличии алюминия в их кристаллической структуре [2].

Превышение предела растворимости алюминия в TiN , ZrN или CrN приводит к повышенному содержанию фазы вюрцита, которая является химически стабильной фазой AlN . Однако мягкая фаза вюрцита является серьёзным недостатком при высоких ударных и фрикционных нагрузках, её наличие в многокомпонентных покрытиях $Ti_{1-x}Al_xN$, $Zr_{1-x}Al_xN$, $Cr_{1-x}Al_xN$ нежелательно [3]. Влияние технологических параметров процесса формирования $Ti_{1-x}Al_xN$ -, $Zr_{1-x}Al_xN$ - и $Cr_{1-x}Al_xN$ -покрытий на их микротвёрдость недостаточно изучено по сравнению с TiN , ZrN , CrN .

Целью работы является повышение микротвёрдости многокомпонентных многослойных покрытий TiN , ZrN и CrN путём включения алюминия в их кристаллическую структуру методом реактивного магнетронного распыления. Для достижения цели были решены следующие задачи:

1) сформировать серию многокомпонентных покрытий $Zr_{1-x}Al_xN$ – $Cr_{1-x}Al_xN$ – $Ti_{1-x}Al_xN$ методом реактивного магнетронного распыления;

2) измерить микротвёрдость полученных многокомпонентных покрытий с помощью методики Виккерса;

3) разработать рекомендации по оптимальному выбору чередования слоёв при формировании многослойных покрытий $Zr_{1-x}Al_xN$ – $Cr_{1-x}Al_xN$ – $Ti_{1-x}Al_xN$ методом реактивного магнетронного распыления.

Формирование серии многокомпонентных многослойных покрытий. Серия покрытий была получена на подложках из стали марки 18X12H10T ($HV_{0,05} = 2000$) с помощью вакуумной установки, созданной на базе установки ННВ-6 и совмещающей в себе возможность реализации технологии магнетронного распыления (четыре магнетрона) [4, 5] и вакуумного дугового испарения (два дуговых испарителя) [6] для формирования многокомпонентных покрытий (шесть и более материалов) нанокристаллического строения (рис. 1).

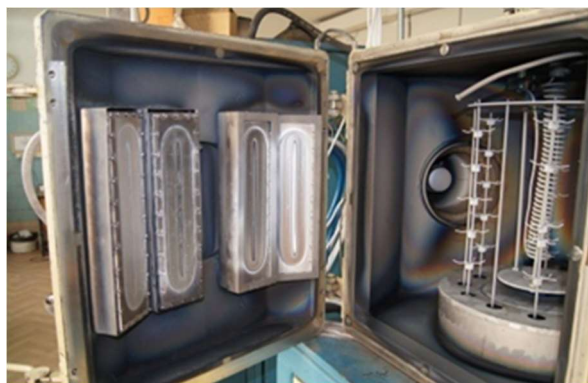


Рис. 1. Внутрикамерная оснастка модернизированной установки ННВ-6

Fig. 1. In-chamber equipment of the upgraded HHV-6

Особенностью применяемой системы магнитов используемых магнетронов является то, что над мишенью формируется не только дугообразное магнитное поле, но и поле, которое выталкивается от поверхности мишени и увеличивает поток дополнительно ионизированных распылённых частиц к подложке. Магнитная система состоит из магнитопровода, постоянных магнитов NeFeB, центрального и бокового полюсных наконечников.

Основные технические параметры магнетронов:

- 1) материал катода магнетрона – Cr, Ti, Al, Zr;
- 2) размер мишени – 400x100x10 мм;
- 3) величина магнитной индукции на поверхности мишени – 0,290 Тл;
- 4) расстояние мишень–подложка 100 мм;
- 5) расположение мишени – вертикальное;
- 6) рабочий ток магнетрона 3–10 А;
- 7) рабочее напряжение на магнетроне 250–650 В;
- 8) возможность работы в среде реактивных газов.

Применяемые блоки питания магнетронов функционируют в импульсном режиме и оснащены системой гашения микродуг и защитой от короткого замыкания. При использовании для питания магнетронов постоянного напряжения возникают проблемы, связанные с большим количеством микродуг на мишени из-за роста диэлектрических плёнок в результате взаимодействия металла мишени с реактивным газом. Устранить указанные недостатки удалось с применением для питания магнетронного разряда импульсного напряжения с частотой 20 кГц.

Используемые блоки питания оснащены встроенными электронными ключами на базе мощных биполярных транзисторов с изолированным затвором (IGBT). Применяемые ключи генерируют импульсное напряжение с изменяемыми частотой и паузой между импульсами. Все выходные параметры: частота, длительность импульсов, напряжение, мощность, ток

являются регулируемыми с точностью $\pm 1\%$.

Блоки питания поддерживают ручной и дистанционный режимы управления. В алгоритмах работы блоков питания исключена работа магнетронов в критических точках вольт-амперной характеристики (ВАХ), обеспечена диагностика качества внешнего питания, самодиагностика выходных параметров и формирование сигналов оповещения о сбоях в работе для оператора, имеются настройки задания и индикации на дисплее текущих параметров значения возникновения дуговых микропривязок.

Перечисленные достоинства импульсных блоков питания делают их универсальными для большинства вакуумных технологических процессов, в том числе реактивных. Технологический эффект применения электронных ключей заключается в сверхбыстром распознавании изменения основных параметров плазменного разряда и проведении оперативных (за счёт пятиуровневой защиты передаваемой энергии в разряд) и необходимых отключений устройства питания от магнетронной распылительной системы. Это исключает перерождение возникающих микродуг в самостоятельные дуговые привязки, а также предотвращает сами условия для появления микродуг путём постановки прерываний малой длительности (пауз) в подаче питающего напряжения на магнетронную распылительную систему, с регулируемой частотой и длительностью пауз, что определяет снятие электростатических перенапряжений на растущих диэлектрических плёнках зоны распыления. Как следствие – стабильные, быстрые и бездефектные технологические процессы формирования плёнок и покрытий.

Реализация движения подложек относительно центральной оси камеры осуществляется следующим образом. Источником вращательного момента является трёхфазный асинхронный двигатель, установленный вне вакуумной камеры, связанный с вакуумным вводом вращения

через понижающий редуктор и зубчатую передачу. Управление частотой вращения трёхфазного асинхронного двигателя производится с помощью преобразователя частоты. Ввод вращения, в свою очередь, связан с ведущими шестернями, которые образуют с сателлитами солнечную передачу. При движении ведущих шестерней сателлиты двигаются в обратную сторону. Таким образом, в карусельном механизме вращения создано три планетарные передачи с количеством сателлитов 48, 24 и 12 соответственно. На сателлиты крепятся стойки с подложками. Карусельный механизм вращения оборудован экраном защиты. Наличие экрана необходимо для защиты зубчатых колёс и подшипников от загрязнения формируемым материалом.

После чистки подложек в ультразвуковых ваннах с мыльным раствором и этиловым спиртом подложки устанавливали на стойки подложкодержателя, затем в камере с помощью системы откачки вакуума получали высокий вакуум порядка 5×10^{-3} Па. Система откачки вакуума используемой установки основана на применении пла-

стинчато-роторного насоса, насоса Рутса, а также диффузионного паромасляного насоса, которые обеспечивают высокий предварительный вакуум в камере, а также расход рабочей смеси до $300 \text{ см}^3/\text{мин}$.

После получения высокого вакуума камеру и подложки нагревали термоэлектрическим нагревателем и дополнительно чистили тлеющим разрядом в смеси азота и аргона с помощью импульсного блока электрического смещения, который подключён к подложкодержателю через вакуумный ввод, по окончании чистки в тлеющем разряде методом реактивного магнетронного распыления мишеней из Al, Ti, Zr и Cr в смеси аргона 70 % и азота 30 % были получены три образца покрытий со следующим чередованием слоёв:

1) 1 слой $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$, 2 слой $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$, 3 слой (у подложки) $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$;

2) 1 слой $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$, 2 слой $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$, 3 слой (у подложки) $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$;

3) 1 слой $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$, 2 слой $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$, 3 слой (у подложки) $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$.

Технологические параметры формирования покрытий представлены в табл. 1.

Таблица 1. Технологические параметры формирования покрытий

Table 1. Technological parameters of coating formation

Опыт 1						
Технологическая операция	P (Па)	t (мин)	U _{см} (V)	I _{см} (A)	Напряжение на мишени (В)	Ток на мишени (А)
Нагрев подложек резистивным нагревателем в вакууме	9×10^{-3}	10	-	-	-	-
Очистка в тлеющем разряде	1	12	750	1,2	-	-
Нанесение адгезионного подслоя с 4-х магнетронов (Cr Ti Zr Al)	1	10	80	0,7	340–480	6
Нанесение слоя $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$	1	30	80	0,7	340–480	6
Нанесение слоя $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$	1	30	80	0,7	340–480	6
Нанесение слоя $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$	1	30	80	0,7	340–480	6
Остывание в вакууме	1	30	-	-	-	-
Опыт 2						
Нагрев подложек резистивным нагревателем в вакууме	9×10^{-3}	10	-	-	-	-
Очистка в тлеющем разряде	1	12	750	1,2	-	-
Нанесение адгезионного подслоя с 4-х магнетронов (Cr Ti Zr Al)	1	10	80	0,7	340–480	6
Нанесение слоя $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$	1	30	80	0,7	340–480	6
Нанесение слоя $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$	1	30	80	0,7	340–480	6
Нанесение слоя $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$	1	30	80	0,7	340–480	6
Остывание в вакууме	1	30	-	-	-	-

Окончание таблицы 1

Технологическая операция	P (Па)	t (мин)	U _{см} (V)	I _{см} (A)	Напряжение на мишени (В)	Ток на мишени (А)
Опыт 3						
Нагрев подложек резистивным нагревателем в вакууме	9×10^{-3}	10	-	-	-	-
Очистка в тлеющем разряде	1	12	750	1,2	-	-
Нанесение адгезионного подслоя с 4-х магнетронов (Cr Ti Zr Al)	1	10	80	0,7	340–480	6
Нанесение слоя $Ti_{1-x}Al_xN$	1	30	80	0,7	340–480	6
Нанесение слоя $Zr_{1-x}Al_xN$	1	30	80	0,7	340–480	6
Нанесение слоя $Cr_{1-x}Al_xN$	1	30	80	0,7	340–480	6
Остывание в вакууме	1	30	-	-	-	-

Измерение микротвёрдости полученных покрытий. Микротвёрдость полученных многослойных покрытий была измерена с помощью вдавливания в покрытие четырёхгранного наноиндентора с углом между противоположными гранями 136° и измерения длины диагоналей отпечатков по известной методике Виккерса. На рис. 2 показаны изображения отпечатков четырёхгранного индентора на поверхности многокомпонентного покрытия $Zr_{1-x}Al_xN-Ti_{1-x}Al_xN-Cr_{1-x}Al_xN$. Изображения получены с помощью атомно-силового микроскопа Ntegra Prima.

При измерении микротвёрдости по Виккерсу необходимо соблюдать следующие условия:

- интегральное по времени возрастание нагрузки;
- необходимость перпендикулярности прикладываемого действующего усилия к испытываемой поверхности;

– поверхность испытываемого образца должна иметь шероховатость не более $0,16 \text{ мкм}$;

– поддержание постоянной по силе нагрузки в течение установленного времени;

– расстояние между краем образца и центром отпечатка должно быть не менее $2,5$ длины диагонали отпечатка;

– толщина испытываемого образца должна быть для изделий из стали больше диагонали отпечатка в $1,2$ раза; для образцов из цветных металлов – в $1,5$ раза.

Указанные условия выполнялись при проведении эксперимента.

В табл. 2 представлены результаты измерения микротвёрдости каждого образца при значениях нагрузки на инденторе 50, 100, 200 г.

Таблица 2. Результаты измерения микротвёрдости образцов

Table 2. Results of measurement of microhardness of samples

Верхний слой $Ti_{1-x}Al_xN$, средний $Zr_{1-x}Al_xN$, у подложки $Cr_{1-x}Al_xN$			
d_1 , мкм	d_2 , мкм	Микротвёрдость	Обозначение
17,21	17,3	3051,24	$HV_{0,05}$
24,25	26,25	2849,79	$HV_{0,1}$
32,72	36,03	3075,25	$HV_{0,2}$
Верхний слой $Zr_{1-x}Al_xN$, средний $Ti_{1-x}Al_xN$, у подложки $Cr_{1-x}Al_xN$			
d_1 , мкм	d_2 , мкм	Микротвёрдость	Обозначение
17,29	17,68	2971,49	$HV_{0,05}$
24,29	24,75	3022,00	$HV_{0,1}$
37,54	39,2	2468,21	$HV_{0,2}$
Верхний слой $Cr_{1-x}Al_xN$, средний $Zr_{1-x}Al_xN$, у подложки $Ti_{1-x}Al_xN$			
d_1 , мкм	d_2 , мкм	Микротвёрдость	Обозначение
18,04	17,36	2899,74	$HV_{0,05}$
25,49	23,49	2639,92	$HV_{0,1}$
32,14	34,2	3302,74	$HV_{0,2}$

Примечание: d_1 и d_2 – диагонали отпечатка индентора, полученного с помощью атомно-силового микроскопа Integra Prima.

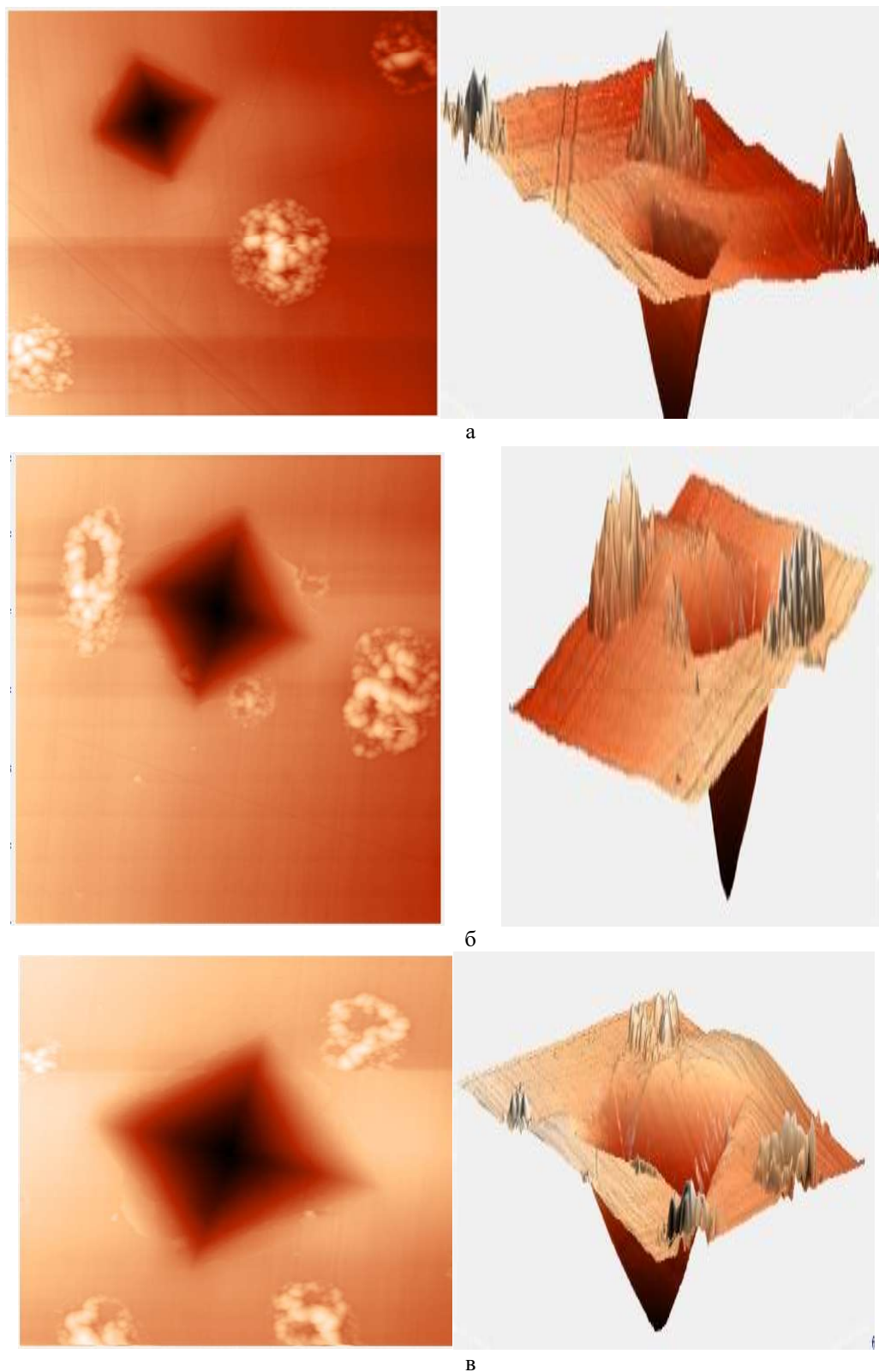


Рис. 2. Изображение отпечатка индентора на многослойном покрытии $Zr_{1-x}Al_xN-Ti_{1-x}Al_xN-Cr_{1-x}Al_xN$ при воздействии усилием: а) 50 г ($d1=17,29$ мкм, $d2=17,68$ мкм); б) 100 г ($d1=24,29$ мкм, $d2=24,75$ мкм); в) 200 г ($d1=37,54$ мкм, $d2=39,2$ мкм)

Fig. 2. The image of the indenter prints on a multilayer coating $Zr_{1-x}Al_xN-Ti_{1-x}Al_xN-Cr_{1-x}Al_xN$ when exposed to force: a) 50 g ($d1=17,29$ microns, $d2=17,68$ microns); б) 100 g ($d1=24,29$ microns, $d2=24,75$ microns); c) 200 g ($d1=37,54$ microns, $d2=39,2$ microns)

В ходе анализа результатов измерения микротвёрдости многокомпонентных многослойных покрытий, сформированных методом реактивного магнетронного распыления, выявлено, что максимальную среднюю твёрдость имеет многослойная структура $Zr_{1-x}Al_xN-Ti_{1-x}Al_xN-Cr_{1-x}Al_xN$, средние значения твёрдости двух других многослойных покрытий также отличаются в большую сторону от типичных значений однослойных плёнок TiN ($HV_{0,05} = 2\ 600$) [6, 7] и ZrN ($HV_{0,05} = 2\ 500$) [8, 9] той же толщины, полученных при тех же технологических режимах на подложках из того же материала.

Увеличенные показатели микротвёрдости $Ti_{1-x}Al_xN$, $Zr_{1-x}Al_xN$ и $Cr_{1-x}Al_xN$ покрытий, по сравнению с бинарными покрытиями TiN и ZrN , объясняются включением Al в их кристаллическую решётку. Образование метастабильного твёрдого раствора с гранцентрированной кубической структурой приводит к повышенной твёрдости [10]. Данный эффект может найти применение при упрочнении поверхностей элементов информационно-измерительных приборов и деталей машин, работающих в условиях повышенных нагрузок.

Выводы. Методом реактивного импульсного магнетронного распыления на

модернизированной установке ННВ-6 была сформирована экспериментальная серия многослойных многокомпонентных покрытий $Zr_{1-x}Al_xN - Cr_{1-x}Al_xN - Ti_{1-x}Al_xN$, в качестве подложек использовалась сталь марки 18X12H10T.

В ходе анализа результатов измерения микротвёрдости многокомпонентных покрытий, сформированных методом реактивного импульсного магнетронного распыления, выявлено, что средние значения твёрдости отличаются в большую сторону от типичных значений однослойных плёнок TiN ($HV_{0,05} = 2\ 600$) и ZrN ($HV_{0,05} = 2\ 500$), полученных при тех же технологических режимах на подложках из того же материала, объясняется это включением Al в кристаллическую решётку многокомпонентных покрытий, а также их многослойной структурой.

Максимальную среднюю твёрдость среди многокомпонентных покрытий имеет многослойная структура $Zr_{1-x}Al_xN$ (верхний слой), $Ti_{1-x}Al_xN$ (средний слой), $Cr_{1-x}Al_xN$ (слой у подложки), именно такое чередование слоёв можно рекомендовать в качестве оптимального при формировании упрочняющих многослойных покрытий.

Список источников

1. Sheng S.H., Zhang R.F., Veprek S. Phase stabilities and thermal decomposition in the $Zr_{1-x}Al_xN$ system studied by ab initio calculation and thermodynamic modeling // *Acta Materialia*. 2008. Vol. 56. Pp. 968-976.
2. Thermal treatment effects on microstructure and mechanical properties of $TiAlN$ thin films / A.E. Santana, A. Karimi, V.H. Derflinger et al. // *Tribology Letters*. 2004. Vol. 17. No. 4. Pp. 689-696.
3. Barshilia H.C., Yogesh K., Rajam K.S. Deposition of $TiAlN$ coatings using reactive bipolar-pulsed direct current unbalanced magnetron sputtering // *Vacuum*. 2009. Vol. 12. № 4. Pp. 505-515.
4. Shashin D.E., Sushentsov N.I. Mathematical model development for thin zinc oxide film formation with assigned dielectric constant values // *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*. 2019. Pp. 1-4.
5. Shashin D.E., Sushentsov N.I. Obtaining thin metal films and their compounds using magnetron sputtering and arc evaporation in a single technological cycle // *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*. 2021. Pp. 1-4.
6. Сушенцов Н.И., Шашин Д.Е. Разработка методики формирования функциональных покрытий на основе комплексного нитрида титана и алюминия и исследования их свойств // *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2017. № 3. С. 105 - 107.
7. Lee S., Estrin Y., De Cooman B.C. Constitutive modeling of the mechanical properties of V-added medium manganese TRIP steel // *Metallurgical and Materials Transactions*. 2013. Vol. 44. No. 7. Pp. 3136-3146.
8. Leban M.B., Tisu R. The effect of TiN inclusions and deformation-induced martensite on the corrosion properties of AISI 321 stainless steel // *Eng. Fail. Anal.* 2013. № 33. Pp. 430-438.
9. Yukhno T.P., Vvedenskiy Y.V., Sentyurikhina L.N. Low temperature investigations on frictional behavior and wear resistance of solid lubricant coatings // *Tribol. Intern.* 2001. № 34. Pp. 293-298.
10. Sanjeev C., Pierre F. Formation of Solid Splats During Thermal Spray Deposition // *J. of Therm. Spray Technol.* 2009. Vol. 18 (2). Pp. 148-180.

Статья поступила в редакцию 10.08.2022; одобрена после рецензирования 01.09.2022; принята к публикации 12.09.2022

Информация об авторах

ШАШИН Дмитрий Евгеньевич – кандидат технических наук, доцент кафедры конструирования и производства радиоаппаратуры, Поволжский государственный технологический университет. Область научных интересов – формирование тонких плёнок. Автор 35 научных публикаций. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8222-2824>.

СУШЕНЦОВ Николай Иванович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой конструирования и производства радиоаппаратуры, Поволжский государственный технологический университет. Область научных интересов – формирование тонких плёнок. Автор 100 научных публикаций.

ДЬЯЧКОВ Алексей Дмитриевич – магистрант кафедры конструирования и производства радиоаппаратуры, Поволжский государственный технологический университет. Область научных интересов – формирование тонких плёнок. Автор пяти научных публикаций.

Вклад авторов:

Шашин Д. Е. – сформированы многослойные покрытия методом реактивного магнетронного распыления, а также обобщены и систематизированы результаты измерения микротвёрдости.

Сушенцов Н. И. – проведены исследования морфологии полученных многослойных покрытий на атомном сканирующем микроскопе.

Дьячков А. Д. – измерена микротвёрдость полученных многослойных покрытий.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Scientific article

UDC 681.2

<https://doi.org/10.25686/2306-2819.2022.3.72>

Formation by Magnetron Sputtering of Multicomponent Multilayer Coatings Based on ALN for Use in Instrumentation

D. E. Shashin[✉], N. I. Sushentsov, A. D. Dyachkov

Volga State University of Technology,

3, Lenin sq., Yoshkar-Ola, 424000, Russian Federation

ShashinDE@volgatech.net[✉]

Keywords: $Ti_{1-x}Al_xN$; $Zr_{1-x}Al_xN$; $Cr_{1-x}Al_xN$; multilayer coatings; multicomponent coatings; magnetron sputtering

ABSTRACT

Introduction. Multicomponent compounds of metals and AlN are used as a promising material to protect the surface of elements of information measuring devices and machine parts from hot corrosion and wear when working at high temperatures. The nanostructure of each layer in a multilayer coating enhances its protective effect: the fine-grained equiaxed surface structure of the nanostructured coating with minimal roughness significantly reduces the coefficient of friction; a dense structure with a predominant crystallographic orientation and a minimum amount of amorphous phase increases the protective effect of the coating; the minimum size of the crystallites of the nanostructured coating contributes to its physical and mechanical properties. Improved physical and mechanical properties and increased thermal and chemical stability of $Ti_{1-x}Al_xN$, $Zr_{1-x}Al_xN$, $Cr_{1-x}Al_xN$ coatings, compared with two-component coatings TiN, ZrN, CrN are based on the inclusion of aluminum in their crystal structure. **The aim of the work** is to increase the microhardness of multicomponent multilayer coatings TiN, ZrN and CrN by incorporating aluminum into their crystal structure by reactive magnetron sputtering. To achieve the goal, the following tasks were solved: to form a series of multicomponent coatings $Zr_{1-x}Al_xN - Cr_{1-x}Al_xN - Ti_{1-x}Al_xN$ by reactive magnetron sputtering; to measure the microhardness of the obtained multicomponent coatings using the Vickers technique; to develop recommendations on the optimal choice of alternating layers in the formation of multicomponent coatings $Zr_{1-x}Al_xN - Cr_{1-x}Al_xN - Ti_{1-x}Al_xN$ by reactive magnetron sputtering. **Conclusions.** An experimental series of multilayer multicomponent coatings $Zr_{1-x}Al_xN - Cr_{1-x}Al_xN - Ti_{1-x}Al_xN$ was formed by the method of reactive magnetron sputtering on the upgraded NHV-6 installations, 18X12N10T grade steel was used as substrates. During the analysis of the results of measuring the microhardness of multicomponent coatings formed by magnetron sputtering, it was revealed that the average hardness values differ significantly from the typical values of single-layer films TiN ($HV_{0.05} = 2600$) and ZrN ($HV_{0.05} = 2500$) obtained under the same technological conditions on substrates of the same material. It can be explained by inclusion of Al in the crystal lattice of multicomponent coatings, as well as their multilayer structure. The maximum average hardness among multicomponent coatings has a multilayer structure $Zr_{1-x}Al_xN$ (top layer), medium $Ti_{1-x}Al_xN$ (middle layer), $Cr_{1-x}Al_xN$ (layer at the substrate). This alternation of layers can be recommended as optimal in the formation of reinforcing multilayer coatings.

REFERENCES

1. Sheng S.H., Zhang R.F., Veprek S. Phase stabilities and thermal decomposition in the $Zr_{1-x}Al_xN$ system studied by ab initio calculation and thermodynamic modeling. *Acta Materialia*. 2008. Vol. 56. Pp. 968-976.
2. Santana A.E., Karimi A., Derflinger V.H. et al. Thermal treatment effects on microstructure and mechanical properties of TiAlN thin films. *Tribology Letters*. 2004. Vol. 17. No. 4. Pp. 689-696.
3. Barshilia H.C., Yogesh K., Rajam K.S. Deposition of TiAlN coatings using reactive bipolar-pulsed direct current unbalanced magnetron sputtering. *Vacuum*. 2009. Vol. 12. № 4. Pp. 505-515.
4. Shashin D.E., Sushentsov N.I. Mathematical model development for thin zinc oxide film formation with assigned dielectric constant values // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. 2019. Pp. 1-4.
5. Shashin D.E., Sushentsov N.I. Obtaining thin metal films and their compounds using magnetron sputtering and arc evaporation in a single technological cycle. *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*. 2021. Pp. 1-4.
6. Sushentsov N.I., Stepanov S.A., Shashin D.E. Razrabotka tekhnologii formirovaniya vneshnikh pov-
erkhnostey na osnove kompleksa nitrída titana i al-
yuminiya i issledovaniya ikh svoystv [Working out
methods of formation of functional coatings based on
integrated titanium and aluminum nitride and investi-
gation their properties]. *Uprochnyayushchiye
tekhnologii i pokrytiya* [Hardening technologies and
coatings]. 2017. No 3. Pp. 105-107. (In Russ).
7. Lee S., Estrin Y., De Cooman B.C. Constitutive modeling of the mechanical properties of V-added medium manganese TRIP steel. *Metallurgical and Materials Transactions*. 2013. Vol. 44. No. 7. Pp. 3136-3146.
8. Leban M.B., Tisu R. The effect of TiN inclu-
sions and deformation-induced martensite on the cor-
rosion properties of AISI 321 stainless steel. *Eng.
Fail. Anal.* 2013. № 33. Pp. 430-438.
9. Yukhno T.P., Vvedenskij Y.V., Sentyu-
rikhina L.N. Low temperature investigations on fric-
tional behavior and wear resistance of solid lubricant
coatings. *Tribol. Intern.* 2001. № 34. Pp. 293-298.
10. Sanjeev C., Pierre F. Formation of Solid Splats
During Thermal Spray Deposition. *J. of Therm. Spray
Technol.* 2009. Vol. 18 (2). Pp. 148-180.

The article was submitted 10.08.2022; approved after reviewing 01.09.2022;
accepted for publication 12.09.2022

For citation: Shashin D. E., Sushentsov N. I., Dyachkov A. D. Formation by Magnetron Sputtering of Multicomponent Multilayer Coatings Based on ALN for Use in Instrumentation. *Vestnik of Volga State University of Technology. Ser.: Radio Engineering and Infocommunication Systems*. 2022. No 3 (55). Pp. 72–80. DOI: <https://doi.org/10.25686/2306-2819.2022.3.72>

Information about the authors

Dmitry E. Shashin – Candidate of Technical Sciences, associate professor at the Department of Design and Production of Radio Equipment, Volga State University of Technology. Research interests – formation of thin films. The author of 35 scientific publications. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8222-2824>.

Nikolay I. Sushentsov – Candidate of Technical Sciences, associate professor, Head of the Department of Design and production of Radio Equipment, Volga State University of Technology. Research interests – formation of thin films. The author of 100 scientific publications.

Alexey D. Dyachkov – master's student at the Department of Design and Production of Radio Equipment, Volga State University of Technology. Research interests – formation of thin films. The author of 5 scientific publications.

Contribution of authors:

Shashin D. E. – multilayer coatings were formed by the method of reactive magnetron sputtering, as well as the results of microhardness measurement were generalized and systematized.

Sushentsov N. I. – the morphology of the obtained multilayer coatings was studied using an atomic scanning microscope.

Dyachkov A. D. – the microhardness of the obtained multilayer coatings was measured.

Authors declare that they have no conflict of interest.
All authors read and approved the final manuscript.